

溶出伏安法测定天然水中痕量镍

王世信 张寿应

(福州大学化学系)

摘 要

本文应用阳极氧化镍与溶液中丁二肟生成难溶络合盐沉积在玻碳电极表面而富集痕量镍,然后阴极溶出测定。对富集和溶出的实验条件作了探讨,并成功地测定了天然水中ppb级的痕量镍。

前 言

以镍-丁二肟络合物进行分光光度测定是较成熟的方法,而利用镍-丁二肟组成络合物沉积在电极表面进行电化学富集、测定,这无疑在提高溶出伏安法富集效率、灵敏度、选择性等方面有一定好处。Pihlar^[1]提出在氨性缓冲溶液中,在 $-0.70V$ (对SCE)电位下电解富集镍,而后溶出,但要求溶液pH控制在 9.2 ± 0.2 ,而且干扰比较严重。Брайнина^[2]提出在 $0.03M$ KOH溶液中,在 $+0.8V$ (对SCE)电位下不除氧电解富集镍,但富集时间必须大于30min,否则不出峰。

本文提出 Ni^{2+} -丁二肟-氢氧化钾-硫酸联胺体系,使电解富集速度加快,提高了富集效率,因此富集时间只需3—5min,灵敏度也比前者高,镍离子浓度在1ppb—1ppm间有良好的线性关系。对几种天然水中痕量镍的测定结果,变动系数最大不超过23%(工业污水),样品测定的回收率在90—105%间。

实 验 部 分

1. 仪器

SDP-1型半微分极谱仪, LZ-204型双笔X-Y函数记录仪, 614-C型电子交流稳压器(5KVA), 石英亚沸蒸馏水器, 三电极系统: 盘状玻碳电极为工作电极、饱和KCl甘汞电极为参比电极、棒状玻碳电极为辅助电极。

2. 主要试剂

镍标准溶液: 取碱式碳酸镍(德国E. Meck)配成 $1mg/ml$ 镍的标准溶液(pH2)为贮备液, 更稀标准液使用时临时配制。丁二肟溶液: $10^{-2}M$ 的丁二肟乙醇溶液。氢氧化钾溶液: $5M$ (优级纯)。以上试剂未注明者均为分析纯。所用蒸馏水为石英亚沸蒸馏水。

3. 条件实验

3.1 氢氧化钾浓度与峰电流关系 溶液中氢氧化钾浓度在 $0.03-0.06M$ 时, 其溶出峰电流随氢氧化钾浓度增加而线性增加, 当浓度大于 $0.06M$ 时, 溶出峰电流不变 (见图 1), 因此选用氢氧化钾浓度为 $0.07M$ 。

3.2 丁二肟浓度与峰电流关系 当丁二肟浓度小于 $0.6 \times 10^{-5}M$ 时, 溶出峰电流随丁二肟浓度增加而线性增大, 此后不再增大 (见图 2), 为此选择底液中丁二肟浓度为 $1.6 \times 10^{-5}M$ 。

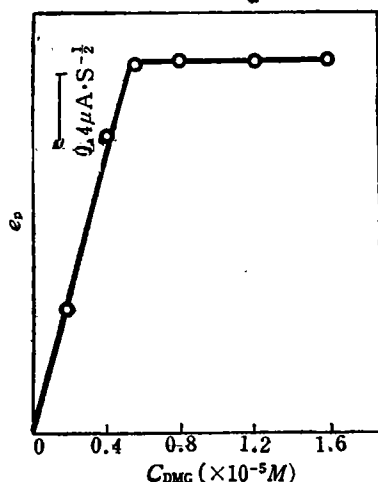


图 2 丁二肟涉度与峰电流关系

$C_{Ni^{2+}}: 10ppb$, $C_{KOH}: 0.07M$, $C_{\text{硫酸联铵}}: 0.040\%$, 仪器灵敏度: 5, 其它条件同图 1。

3.3 硫酸联铵浓度与峰电流关系 溶液中不加硫酸联铵, 富集 3 min 不出现溶出峰, 加入一定量的硫酸联铵, 富集 3 min 就出现正常溶出峰, 实验结果表明底液中硫酸联铵浓度为 0.040% 较合适 (见图 3)。

3.4 富集电位与峰电流关系 当富集电位 $\geq 0.7V$ 时出现溶出峰, 而为 $+1.1V$ 时溶出峰最大, 当进一步增加富集电位, 发现溶出峰变小, 而当富集电位大于 $+1.2V$ 后, 溶出峰变小的幅度变小 (见图 4), 为此, 选用 $+1.1V$ 为本实验富集电位。

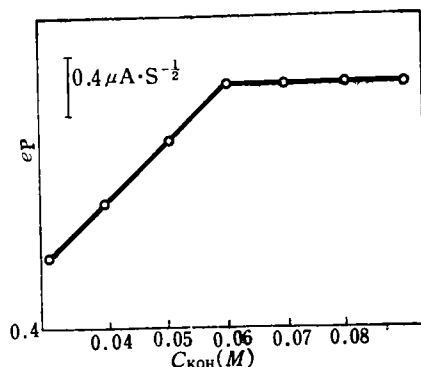


图 1 氢氧化钾浓度与峰电流关系

$C_{Ni^{2+}}: 10ppb$, $C_{DMG}: 1.6 \times 10^{-5}M$, $C_{\text{硫酸联铵}}: 0.040\%$, 富集时间: 3 min, 富集电位: $+1.1V$, 扫描速度: $100mV/s$, 仪器灵敏度: 10。

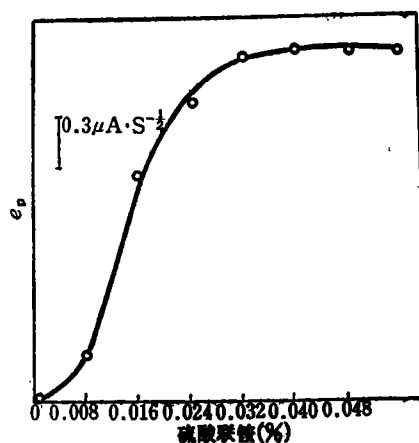


图 3 硫酸联铵浓度与峰电流关系

$C_{Ni^{2+}}: 10ppb$, $C_{KOH}: 0.07M$, $C_{DMG}: 1.6 \times 10^{-5}M$, 富集时间: 3 min, 富集电位: $+1.1V$, 扫描速度: $100mV/s$, 仪器灵敏度: 5。

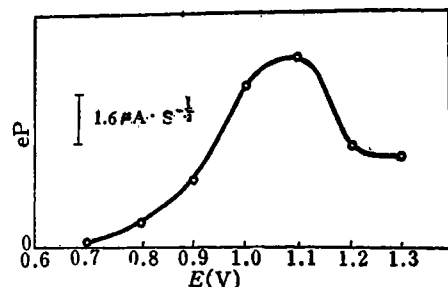


图 4 富集电位与峰电流关系

$C_{Ni^{2+}}: 10ppb$, $C_{KOH}: 0.07M$, $C_{DMG}: 1.6 \times 10^{-5}M$, $C_{\text{硫酸联铵}}: 0.040\%$, 富集时间: 5 min, 扫描速度: $100mV/s$, 仪器灵敏度: 5。

3.5 扫描速度与峰电流关系 由图 5 可见, 溶出峰电流与扫描速度的 $3/2$ 次方成良好线性关系。

3.6 富集时间与峰电流关系 富集时间与溶出峰电流大小有良好的线性关系 (见图 6)。但富集时间不能小于 3min。

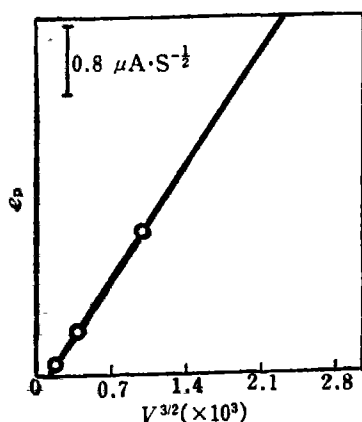


图 5 扫描速度与峰电流关系

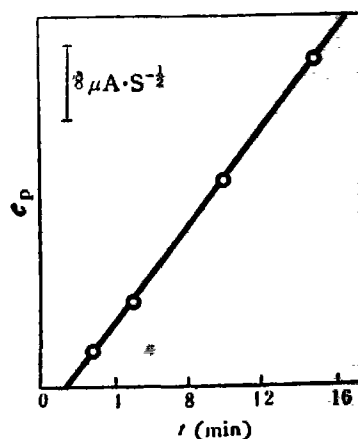


图 6 富集时间与峰电流关系

3.7 干扰离子实验 由于富集电位较正 (+1.1V), 溶出电位范围为 +1.1V—+0.1V, 因此氧的干扰不存在, 可以不除氧, 加之丁二肟的选择性, 其它干扰离子就少。1000倍于镍的Co(II)、Cu(II)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Mn(II)均不干扰, 40倍Pb(II)存在对测定也无影响。但Fe(II)、Fe(III)会与丁二肟试剂生成络合物, 消耗试剂, 因此, 在测定具体样品时, 适当过量丁二肟试剂对测定有利。

综合上述实验结果确定本实验的实验条件为: 底液的最佳组成: $C_{KOH}: 0.07M$, $C_{DMG}: 1.6 \times 10^{-5}M$, $C_{硫酸联胺}: 0.040\%$ 。富集电位: +1.1V (对SCE), 扫描区间: +1.1—+0.1V 间, 扫描速度: 100mV/s, 富集时间大于 3 min。

3.8 工作曲线及溶出伏安图 镍离子浓度在 1 ppb—1 ppm 间与溶出峰电流有良好的线性关系。图 7 所示为 0—10ppb 镍的标准曲线。镍-丁二肟络合物在玻碳电极上溶出伏安图见图 7, 峰形尖锐, 易于测量。在镍峰前有一小峰, 是丁二肟前放电峰, 其峰电位为 0.65V, 采用半微分极谱仪不影响镍的溶出峰。

4. 分析方法和结果

4.1 分析方法 取一定量试液于 25ml 容量瓶中, 加 $10^{-3}M$ 丁二肟溶液 0.4ml, 5M KOH 溶液 0.35ml 和 2% 的硫酸联胺溶液 0.5ml。用蒸馏水冲稀至刻度, 摇匀, 倒部分试液于干石英电解池, 在 +1.1V 电位下搅

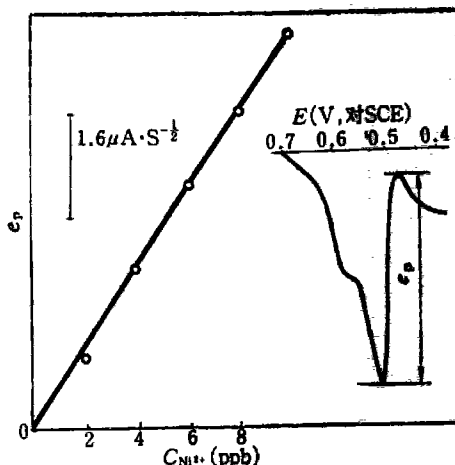


图 7 工作曲线及镍的溶出伏安图

$C_{KOH}: 0.07M$, $C_{DMG}: 1.6 \times 10^{-5}M$, $C_{硫酸联胺}: 0.040\%$, 富集电位: +1.1V, 富集时间: 5min
扫描速度: 100mV/s, 仪器灵敏度: 5.

拌富集 5 min, 停止搅拌, 静置 30s, 换底液溶出, 记录溶出峰。用 1N H_2SO_4 溶液漂洗电极后用蒸馏水洗净备用。按上述要求另配一试液, 试液中增加一定量的标准镍溶液(加标准镍量取决于试液中镍溶出峰峰高), 按上述步骤实验, 记录溶出峰。从二峰电流差计算试液中镍的含量。环境水样 (pH 2) 测定前需先过滤, 后取 20ml 水样再加上上述各种试剂, 最后用蒸馏水冲稀至 25ml 就可进行测试。

4.2 水样分析结果 水样测定结果及回收率见表 1。

表 1 水样测定结果及回收率

样 品	取样地点	含量*(ppb)	变动系数(%)	加入量 (ppb)	测得量 (ppb)	回收率(%)
闽 江 水	福州台江	0.25	7.8	0.5	0.74	96
自 来 水	福州大学	3.12	9.3	1.0	4.12	100
温 泉 水	福州温泉	23.3	10.5	4.0	27.5	105
工业废水	福州白马河	8.2	23.5	2.0	10.0 [†]	90

* 测定结果均为 5 次以上的平均值。

4.3 水样测定的精确度 取自来水水样 10 份, 按上述分析方法测定其溶出峰峰电流, 结果列于表 2。

表 2 水样连续测定的精确度

次 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值 (μA)	标准偏差	变动系数 (%)
峰电流 (μA)	0.20	0.16	0.22	0.26	0.18	0.20	0.22	0.20	0.18	0.18	0.20	± 0.028	14

讨 论

1. Брайнина 提出 Ni-丁二肟-氢氧化钾体系中, 镍的溶出峰电流与丁二肟浓度关系比较复杂, 在最佳丁二肟浓度处不出现平台, 并且当丁二肟过量时峰形发生变化、峰电流也不易测, 更有意思的是富集时间必须大于 30min, 否则不出峰。我们在这体系中引入一定量的硫酸联铵, 情况就不大相同, 在最佳丁二肟浓度处出现较宽平台(见图 2), 在测定实际水样时适当过量丁二肟不会影响溶出峰峰电流, 也不会使峰变形, 而且富集时间只需 3 min 就能得到清晰的溶出峰。

2. 氢氧化钾浓度太大时对测定结果不利, 曾有人认为碱度大时可提高富集电位, 从而提高富集效率。但随之而来的引起水的分解给富集效率带来更不利的影响。

3. 每次实验后电极的清洗成为本实验能否进行及重现性好坏关键, 由于 Ni(III) 与丁二肟组成络合物强烈地吸附在电极表面, 溶出时 Ni(III) 还原为 Ni(II), Ni(II) 也能与丁二肟组成络合物, 不易脱附, 而停留在电极表面, 以致电化学清洗无效果, 用 1N H_2SO_4 溶液漂洗, 效果好。

参 考 文 献

- [1] Pihlar B, Valenta P and Nürnberg H W, 1981, *Fresenius. Z. Anal. chem.*, 307, 337
[2] Брайнина Х З. Сокожникова, Э Я И, 1968, *ЖАХ*, 23(2): 231

1985年9月9日收到。

DETERMINATION OF TRACE NICKEL IN NATURAL WATER BY STRIPPING VOLTAMMETRY

Wang Shixin Zhang Shouying

(Department of Chemistry, Fuzhou University)

ABSTRACT

The proposed method involves that trace nickel is concentrated by using anodic nickel oxide reacting with dimethylglyoxime to form an insoluble complex precipitate on the surface of a glassy-carbon electrode and determined by cathode stripping. Nickel in natural water is determined at ppb level.

《 环 境 科 学 》

本刊为中国科学院环境科学委员会主办的综合性中级学术刊物，着重报导我国环保科研中的学术论文、重要研究成果、污染治理及环境监测的新技术、新方法等、辟有研究报告、环境调查、分析监测、经验交流、专论与综述及环境信息等栏目。读者对象为国内外环境科学技术工作者、环境管理干部、大专院校有关专业师生和工矿企业单位的环保工作者等。本刊为双月刊，由科学出版社出版，国内外发行。国内发行刊号为2—821；国外发行由中国国际书店承办，刊号：BM205。

《 环境科学丛刊 》

《环境科学丛刊》系国家科委批准的环境科学学术情报刊物。主要刊登环境科学各领域的学术情报研究成果，介绍国内外的最新动态。1987年将出版“化学品的安全评价”，“统计数学在环境科学中的应用”，“能源与环境污染”，“环境经济生态学”等专辑。

《环境科学丛刊》由河北省承德市邮局向全国征订发行。刊号18—16，欢迎广大读者去当地邮局订阅。